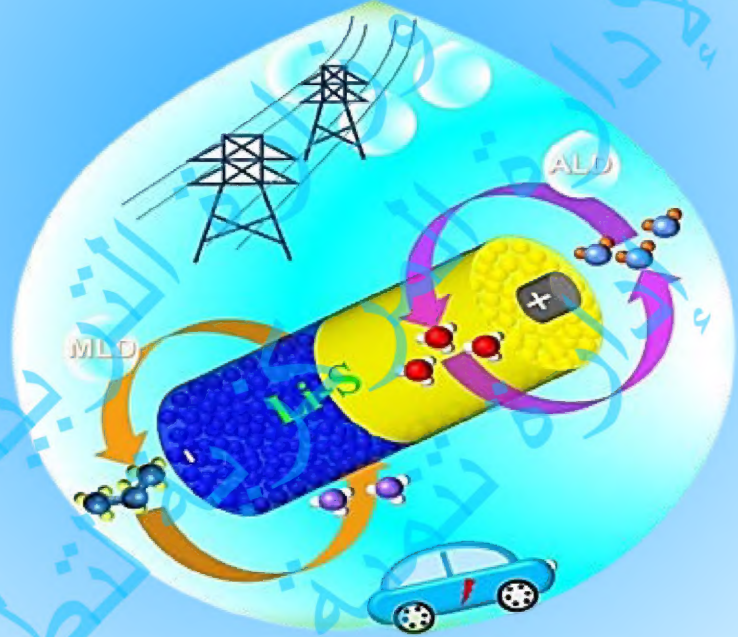




وزارة التربية والتعليم
الإدارة المركزية لتطوير المناهج
إدارة تنمية مادة العلوم

الكيمياء



الكيمياء الكهربائية

الصف الثالث الثانوى

2024 / 2023

الباب الرابع

لجنة الإعداد

أ/ سامح وليم صادق يوسف

أ/ إيمان بالله إبراهيم محمد

أ/ مينا عطية عبد الملك

الإشراف الفنى

مستشار العلوم

د/ عزيزة رجب خليفة

المراجع

أ / عبد الله عبد الواحد عباس

رئيس الإدارة المركزية لتطوير المناهج

د/ أكرم حسن



الدرس الأول: الخلايا الجلفانية

الدرس الثاني: الخلايا التحليلية

أسئلة امتحانات الأعوام السابقة

الكيمياء الكهربائية

هو ذلك الفرع من الكيمياء الذى يختص بدراسة التفاعلات الكيميائية التى يصاحبها انطلاق أو امتصاص طاقة كهربية وتطبيقاتها فى الحياة العملية.

حيث يدرس التحولات المتبادلة بين الطاقة الكيميائية والكهربية من خلال تفاعلات (أكسدة – اختزال) تنتقل فيها الإلكترونات من أحد مواد التفاعل إلى مادة أخرى أو تتحرك فيها الأيونات الموجودة فى الإلكتروليت (محلول أو مصهور).

★ طرق التوصيل الكهربى:

توصيل إلكترونى: يعتمد انتقال التيار الكهربى فيه على حركة الإلكترونات داخل المادة مثل المعادن دون انتقال للمادة نفسها.

توصيل إلكترولىتى: يعتمد انتقال التيار الكهربى فيه على حركة الأيونات داخل المادة (الإلكتروليت) الذى ينقسم إلى:

أ- مواد نقية مثل مصهور الأملاح.

ب- محاليل مثل محاليل الأملاح والأحماض والقلويات.

علل: النحاس موصل إلكترونى بينما محلول كبريتات النحاس موصل إلكترولىتى.

★ تجربة لتوضيح مفهوم الأكسدة والاختزال :

اغمس صفيحة من الخارصين فى محلول كبريتات نحاس (أزرق اللون) واتركه لفترة.

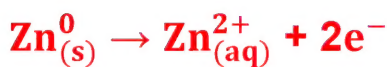
المشاهدة: يقل اللون الأزرق لكبريتات النحاس تدريجياً ويترسب النحاس على سطح صفيحة الخارصين، ثم يتوقف التفاعل.

التفسير: عند وضع فلز الخارصين فى محلول كبريتات النحاس II الأزرق يحدث الآتى:

1- يتفكك محلول كبريتات النحاس أيونياً كما يأتى:



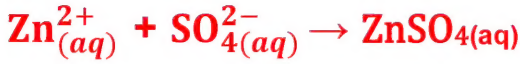
2- بعض ذرات الخارصين تفقد إلكترونات (أى تتأكسد) وتتحول إلى أيونات خارصين موجبة تذوب فى المحلول وتترك الكترولونات على لوح الخارصين



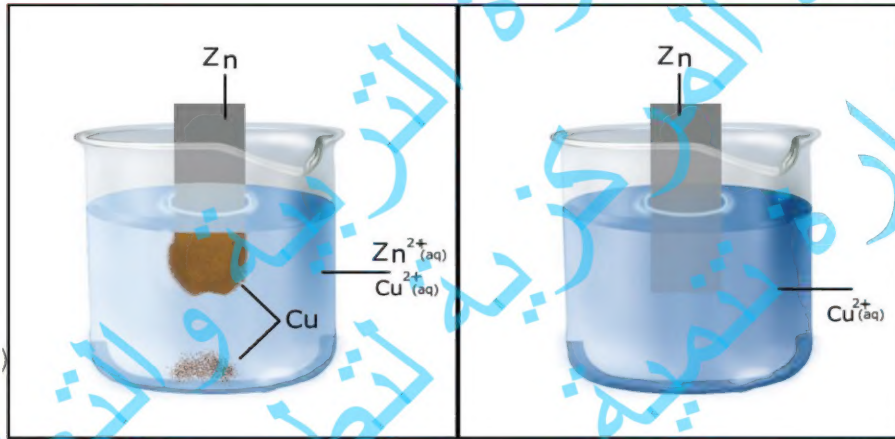
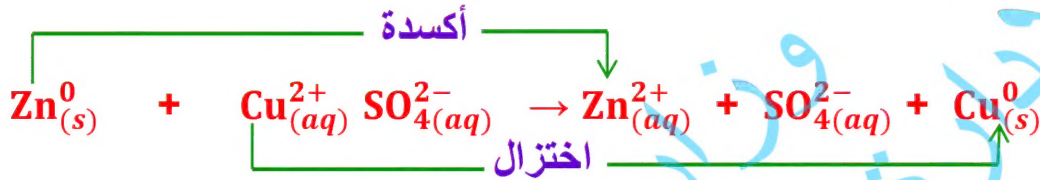
3- أيونات النحاس الموجبة الذائبة فى المحلول تكتسب الإلكترونات التى فقدها الخارصين (أى تختزل) وتتحول إلى ذرات نحاس متعادلة



4- ثم تتحد أيونات الخارصين الموجبة مع أيونات الكبريتات السالبة وتتكون كبريتات الخارصين



بجمع المعادلات السابقة:



يعتبر التفاعل السابق تفاعل أكسدة - اختزال تلقائى ينتج عنه طاقة حرارية لا يمكن تحويلها إلى طاقة كهربائية لأن التفاعل نفسه يتوقف بعد قليل يسبب توقف سريان الإلكترونات من الخارصين إلى النحاس نتيجة عزل سطح الخارصين عن التفاعل لتغطيته بطبقة من النحاس.

أو نقص أيونات النحاس من المحلول. أو ذوبان ساق الخارصين بالكامل.

وقد نجح العلماء فى عمل أنظمة تعرف بالخلايا الكهربائية وتنقسم إلى نوعين:

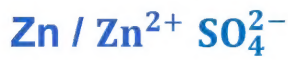
أ - الخلايا الجلفانية. ب- الخلايا الإلكتروليتية (التحليل الكهربى)

أولاً: الخلايا الجلفانية

هي أنظمة يتم فيها تحويل الطاقة الحرارية الناتجة من التفاعل الكيميائي إلى طاقة كهربائية ضمن تفاعل (أكسدة - اختزال) يحدث بشكل تلقائي مستمر.

في التجربة السابقة ولكي يستمر سريان الإلكترونات لابد من عزل الخارصين عن النحاس (أي عزل مكان الأكسدة عن مكان الاختزال). بحيث يحدث كل منهما في نصف خلية (قطب) والتوصيل بينهما بسلك تسرى فيه الإلكترونات من موضع الأكسدة إلى موضع الاختزال على شكل تيار كهربى.

نصف الخلية (القطب): يغمس فيه الفلز في محلول مولاى لأحد أملاحه (أيوناته).



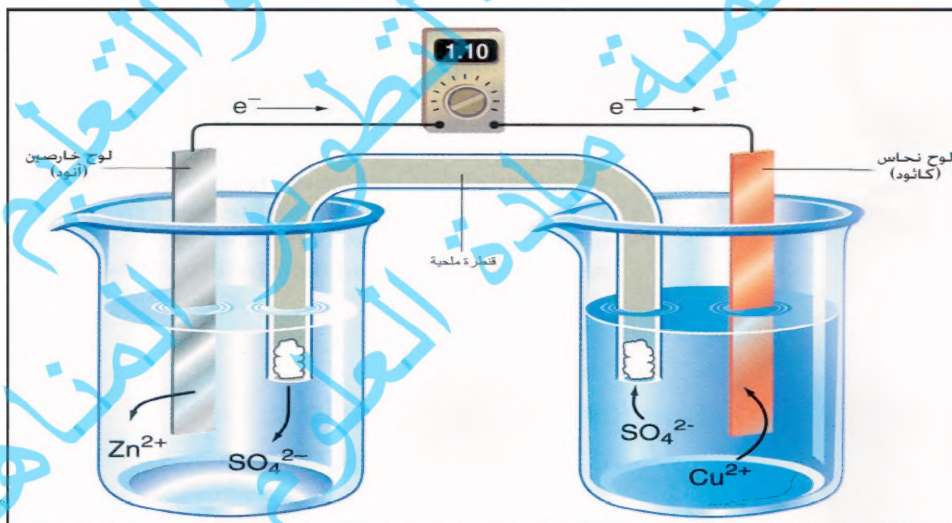
مثل: 1- فلز الخارصين في محلول كبريتات الخارصين.



2- فلز النحاس في محلول كبريتات النحاس.

خلية دانيال (كمثال لخلية جلفانية):

التركيب: كما بالشكل.



عند توصيل القطبين معاً بسلك معدنى يمر تيار كهربى.

التفسير:

أ- بعض ذرات الخارصين تفقد إلكترونات (عملية أكسدة) أى يعمل أنود وتتحول إلى أيونات خارصين موجبة تذوب فى المحلول تاركة الإلكترونات على قطب الخارصين وبذلك يكون قطب سالب ويزداد تركيز أيونات الخارصين الموجبة فى محلول كبريتات الخارصين المتأين. أى تزداد عدد أيونات الخارصين الموجبة عن عدد أيونات الكبريتات السالبة وبذلك يكون المحلول غير متعادل كهربيا.



ب- تنتقل الإلكترونات المفقودة خلال سلك التوصيل من الخارصين إلى نصف خلية النحاس.

ج- تكتسب كاتيونات النحاس Cu^{2+} (الناتجة من تأين محلول كبريتات النحاس) الإلكترونات من قطب النحاس وتتعاقل وتتحول إلى ذرات نحاس (تفاعل اختزال) أى تعمل كاثود وبذلك يزداد تركيز أيونات الكبريتات السالبة فى محلول خلية النحاس أى تزداد عدد أيونات الكبريتات السالبة عن عدد أيونات النحاس الموجبة وبذلك يكون المحلول غير متعادل كهربيا.



وانتقال الإلكترونات فى السلك من الخارصين إلى النحاس هو الذى يسبب سريان التيار الكهربى.

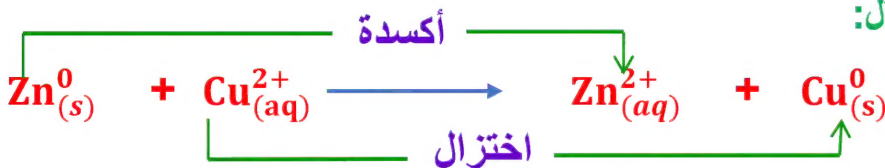
د- ولكى يستمر سريان التيار الكهربى ولا يتوقف نتيجة تشبع نصف خلية الخارصين بأيونات الخارصين الموجبة. وتشبع نصف خلية النحاس بأيونات الكبريتات السالبة توضع الفترة الملحية.

القنطرة الملحية:

تركيبها: أنبوبة على شكل حرف U مملوءة بمحلول الكتروليتى مثل Na_2SO_4 بشرط ألا يتفاعل مع

محلولى نصفى الخلية أو مع الأقطاب.

أهميتها: الوصول إلى حالة التعادل الكهربى بين محلولى نصفى الخلية حتى لا يتشبع أى منهما بالأيونات ويستمر مرور التيار الكهربى. كذلك التوصيل غير المباشر بين محلولى نصفى الخلية.

التفاعل الكلى الحادث فى خلية دانيال:

ويتوقف مرور التيار عندما يذوب فلز الخارصين أو تنضب (تقل) أيونات النحاس.

الرمز الاصطلاحي لخلية دانيال:



حيث يمثل الخط الرأسى المفرد الحد الفاصل بين قطب العنصر والمحلول الإلكتروليتى لأيوناته بينما الخط الرأسى المزدوج فيمثل الحد الفاصل بين المحلولين فى نصفى الخلية (أو القنطرة الملحية).
الأنود (فى الخلية الجلفانية): هو القطب السالب وتحدث عنده عملية أكسدة. "علل"

ج: لأنه مصدر الإلكترونات السالبة وتحدث عنده عملية أكسدة.

الكاثود (فى الخلية الجلفانية): هو القطب الموجب وتحدث عنده عملية اختزال.

قياس جهود الأقطاب:

لكي يتولد تيار كهربى فى الخلايا الجلفانية يجب:

- 1- أن يكون لكل فلز فى محلول ملحه جهد خاص به.
- 2- أن يكون هناك فرق فى الجهد بين القطبين وهذا الفرق فى الجهد يمكن قياسه بواسطة جهاز الفولتمتر الذى يوضح مقداره واتجاه سريان التيار الكهربى (عكس اتجاه حركة الإلكترونات).

وحتى يمكن قياس جهد القطب منفرداً يجب أن تتوفر لدينا معلومات عن:

فرق الجهد بين القطبين (بالفولتمتر) – اتجاه سريان الإلكترونات لتحديد أى القطبين له جهد تأكسد أكبر – جهد أحد القطبين أى يكون لدينا قطب معلوم الجهد.

قطب الهيدروجين القياسى:

يتكون من صفيحة من البلاتين مغطاة بطبقة من

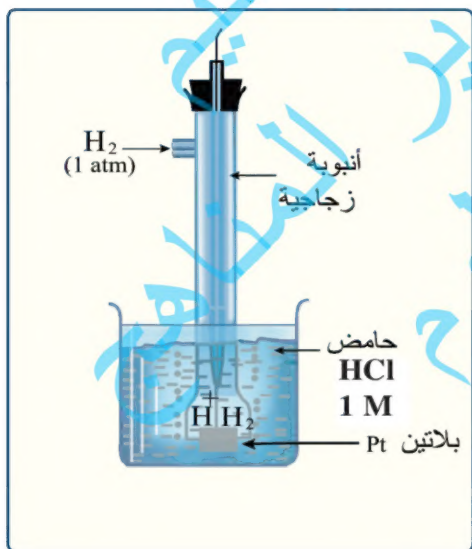
البلاتين الإسفنجي يمرر عليها تيار من غاز الهيدروجين،

محلول (1M) من حمض قوى وينتهى السلك

بصفيحة من أسود البلاتين ملاصقة لمحلول الحمض.

ويسمى قطب الهيدروجين تحت هذه الظروف بقطب

الهيدروجين القياسى. وجهده = صفر



ملحوظة



قد يتغير جهد هذا القطب عن الصفر بتغير تركيز أيون الهيدروجين في المحلول أو بتغير الضغط الجزئي للغاز عن واحد ضغط جوى أو كلاهما.

يرمز لنصف خلية الهيدروجين القياسية بالرمز الاصطلاحي



قياس جهد قطب الخارصين:

- 1- نكون خلية جلفانية من نصف خلية الخارصين ونصف خلية الهيدروجين القياسية.
- 2- نلاحظ أن انحراف مؤشر الفولتميتر يوضح اتجاه انتقال الإلكترونات من الخارصين إلى قطب

الهيدروجين ويسجل فرق جهد 0.76 V

نستنتج من ذلك: أن الخارصين يعمل أنود والهيدروجين كاثود.

فرق الجهد الحادث هو جهد تأكسد قطب الخارصين لأن جهد قطب الهيدروجين = صفر

∴ جهد أكسدة الخارصين 0.76 V

∴ جهد اختزال الخارصين $- 0.76 \text{ V}$



الرمز الاصطلاحي:

قياس جهد قطب النحاس:

- 1- نكون خلية جلفانية من نصف خلية النحاس ونصف خلية الهيدروجين القياسية

- 2- نلاحظ أن انحراف مؤشر الفولتميتر يوضح اتجاه انتقال الإلكترونات من قطب

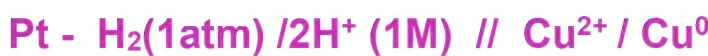
الهيدروجين إلى قطب النحاس ويسجل فرق الجهد 0.34 V

نستنتج من ذلك: أن النحاس يعمل كاثود والهيدروجين أنود وفرق الجهد الحادث هو جهد إختزال

النحاس لأن جهد قطب الهيدروجين = صفر

∴ جهد إختزال النحاس 0.34 V

∴ جهد أكسدة النحاس $- 0.34 \text{ V}$



الرمز الاصطلاحي:

فرق الجهد الكهربى = القوة الدافعة الكهربائية (ق. د. ك) = emf

= جهد أكسدة الأنود - جهد أكسدة الكاثود

أو = جهد اختزال الكاثود - جهد اختزال الأنود

أو = جهد أكسدة الأنود + جهد اختزال الكاثود

ملاحظات هامة



* جهد الأكسدة لقطب يساوى جهد الاختزال له ولكن بإشارة مخالفة.

* القطب ذو جهد الأكسدة الأكبر يمثل الأنود والآخر كاثود.

* لابد أن تكون إشارة ق. د. ك (emf) موجبة حتى يكون التفاعل تلقائى وينتج تيار.

مثال: احسب ق. د. ك (emf) لخلية دانيال علما بأن جهد اختزال الخارصين $-0.76 V$



وجهد أكسدة النحاس $-0.34 V$ - والتفاعل الكلى: $Zn^{2+} + Cu$



ثم اكتب الرمز الاصطلاحي للخلية.

الحل:



جهد أكسدة الخارصين = $-(-0.76 V) = 0.76 V$

ق. د. ك (emf) = جهد تأكسد Zn - جهد تأكسد Cu

$$= 0.76 - (-0.34) = 0.76 + 0.34 = 1.1 \text{ فولت}$$

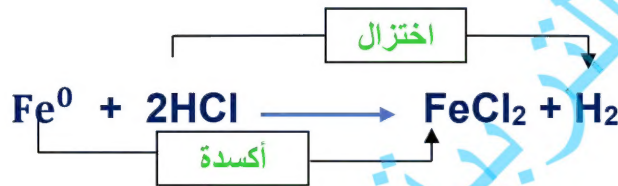
الرمز الاصطلاحي: $Zn / Zn^{2+} || Cu^{2+} / Cu$

متسلسلة الجهود الكهربائية للعناصر

هى ترتيب العناصر ترتيبا تنازليا حسب جهود الأكسدة القياسية لها أو ترتيبا تصاعديا حسب جهود الاختزال القياسية لها بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين القياسى (صفر).

☆ من دراسة المتسلسلة يمكن ملاحظة ما يلي:

- 1- جهد الأكسدة لقطب = جهد الاختزال لنفس القطب ولكن بإشارة مخالفة.
- 2- الترتيب التنازلى لجهود الأكسدة هو ترتيب تصاعدي لجهود الاختزال.
- 3- العناصر المتقدمة فى المتسلسلة (جهود تأكسدها كبيرة) عوامل مختزلة.
- 4- العناصر المتأخرة فى المتسلسلة (جهود اختزالها كبيرة) عوامل مؤكسدة.
- 5- الترتيب التنازلى حسب جهود الأكسدة هو تنازلى حسب النشاط الكيميائى.
- 6- العناصر المتقدمة فى المتسلسلة تحل محل العناصر التى تليها فى محاليلها أملاحها.
- 7- العناصر التى تسبق الهيدروجين فى المتسلسلة تحل محله فى كلا من الماء والأحماض.



- 8- العناصر المتقدمة فى المتسلسلة تصلح كأنود بالنسبة للعناصر التى تليها.

سلسلة الجهود الكهروكيميائية للعناصر :

نصف الخلية (نصف التفاعل)	جهود التأكسد القياسية (فولت)	جهود الاختزال القياسية (فولت)
Li $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Li ⁺ + e ⁻	٣,٠٤٥	٣,٠٤٥-
K $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ K ⁺ + e ⁻	٢,٩٢٤	٢,٩٢٤-
Na $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Na ⁺ + e ⁻	٢,٧١١	٢,٧١١-
Mg $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Mg ²⁺ + 2e ⁻	٢,٣٧٥	٢,٣٧٥-
Al $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Al ³⁺ + 3e ⁻	١,٦٧٠	١,٦٧٠-
Mn $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Mn ²⁺ + 2e ⁻	١,٠٢٩	١,٠٢٩-
Zn $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Zn ²⁺ + 2e ⁻	٠,٧٦٢	٠,٧٦٢-
Cr $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Cr ³⁺ + 3e ⁻	٠,٧٤٠	٠,٧٤٠-
Cr $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Cr ²⁺ + 2e ⁻	٠,٥٥٧	٠,٥٥٧-
Cr ²⁺ $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Cr ³⁺ + e ⁻	٠,٤١٠	٠,٤١٠-
Fe $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Fe ²⁺ + 2e ⁻	٠,٤٠٩	٠,٤٠٩-
Cd $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Cd ²⁺ + 2e ⁻	٠,٤٠٢	٠,٤٠٢-
Co $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Co ²⁺ + 2e ⁻	٠,٢٨٠	٠,٢٨٠-
Ni $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Ni ²⁺ + 2e ⁻	٠,٢٣٠	٠,٢٣٠-
Pb $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Pb ²⁺ + 2e ⁻	٠,١٢٦	٠,١٢٦-
H ₂ $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ 2H ⁺ + 2e ⁻	صفر	صفر
Sn ²⁺ $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Sn ⁴⁺ + 2e ⁻	٠,١٥٠-	٠,١٥٠+
Cu $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Cu ²⁺ + 2e ⁻	٠,٣٤٠-	٠,٣٤٠+
4OH ⁻ $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻	٠,٤٠١-	٠,٤٠١+
Ag $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Ag ⁺ + e ⁻	٠,٨٠٠-	٠,٨٠٠+
pt $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Pt ²⁺ + 2e ⁻	١,٢٠٠-	١,٢٠٠+
Au $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ Au ³⁺ + 3e ⁻	١,٤٢٠-	١,٤٢٠+
2F ⁻ $\xrightarrow[\text{اختزال}]{\text{أكسدة}}$ F ₂ + 2e ⁻	٢,٨٧ -	٢,٨٧ +

الخلايا الجلفانية وإنتاج الطاقة الكهربائية:تقسم الخلايا الجلفانية تبعاً لطبيعة عملها لإنتاج الطاقة الكهربائية إلى:

1- خلايا أولية

2- خلايا ثانوية

وجميعها أنظمة تنتج الطاقة الكهربائية من خلال ما يحدث فيها من تفاعلات أكسدة واختزال تلقائية.

1- الخلايا الأولية

هي الخلية التي يتم فيها تحويل الطاقة الحرارية الناتجة من التفاعلات الكيميائية إلى طاقة كهربائية ضمن تفاعل أكسدة واختزال تلقائي غير انعكاسي.

خصائص الخلية الأولية:

- 1- تتوقف عن إنتاج الكهرباء عندما تستهلك مادة الأنود (المصعد) ويقل تركيز أيونات نصف خلية الكاثود (المهبط).
- 2- لا يمكن إعادة شحنها.
- 3- يفضل أن تكون في صورة جافة وليست سائلة حيث تحقق جهد ثابت لمدة أطول وحجمها أصغر.

1- خلية الزئبق:

تصنع هذه الخلية في شكل اسطواني أو على هيئة قرص. وتتميز بصغر حجمها لذلك فهي شائعة الاستخدام في سماعات الأذن والساعات والآلات الخاصة بالتصوير.

★ التركيب:

1- الأنود (المصعد) القطب السالب من الخارصين.

2- الكاثود (المهبط) القطب الموجب من أكسيد الزئبق.

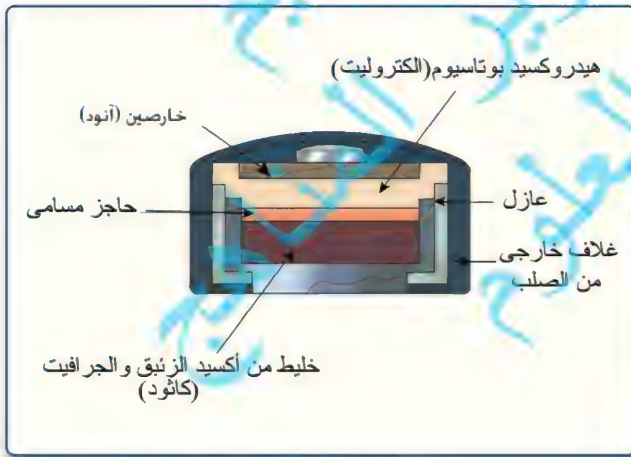
3- الإلكتروليت: هيدروكسيد البوتاسيوم.

والخلية مغلقة بإحكام.

★ التفاعل الكلي:

★ القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية = 1.35 فولت.

ويجب التخلص من هذه البطارية بعد الاستخدام بطريقة آمنة حيث أنها تحتوى على الزئبق وهو مادة سامة.



2- خلية الوقود:

☆ من المعروف أن الهيدروجين يحترق في الهواء بعنف وينتج عن عملية الاحتراق ضوء وحرارة.



☆ تمكن العلماء من إجراء هذا التفاعل تحت ظروف يتم

التحكم فيها داخل ما يعرف بخلية الوقود.

☆ يجد هذا النوع من الخلايا اهتمامًا بالغًا في مركبات

الفضاء حيث أن الوقود الغازي من الهيدروجين

والأكسجين المستخدم في إطلاق الصواريخ هو نفسه

الوقود المستخدم في هذه الخلايا.

☆ التركيب:

1- الأنود (-) والكاثود (+): كل منهما عبارة عن وعاء

مجوف مبطن بطبقة من الكربون المسامي تسمح

بالاتصال بين الحجرة الداخلية والمحلول.

2- المحلول الإلكتروليتي: غالبًا محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المائي.

☆ التفاعلات الحادثة في الخلية:

عند الأنود تفاعل الأكسدة:



عند الكاثود تفاعل الاختزال:



☆ التفاعلات الكلية:



✓ وخلية الوقود لا تستهلك كباقي الخلايا الجلفانية لأنها تزود بالوقود من مصدر خارجي وتعطى هذه

الخلية قوة دافعة كهربية $E = 1.23 \text{ V}$

✓ وتعمل خلية الوقود عند درجة حرارة عالية فيتبخر الماء الناتج عنها ويمكن إعادة تكثيفه للاستفادة

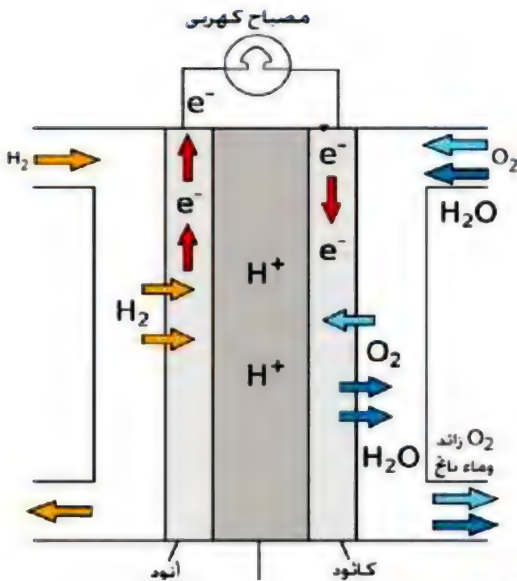
منه كمياه للشرب لرواد الفضاء.

✓ **وبعكس** البطاريات الأخرى فخلايا الوقود لا تختزن الطاقة لأن عملها يتطلب إمدادها المستمر بالوقود

وإزالة مستمرة للنواتج.

س / قارن بين: خلية الوقود وخلية الزنك من حيث:

(1) الأنود. (2) السائل الإلكتروليتي. (3) إجمالي التفاعل.

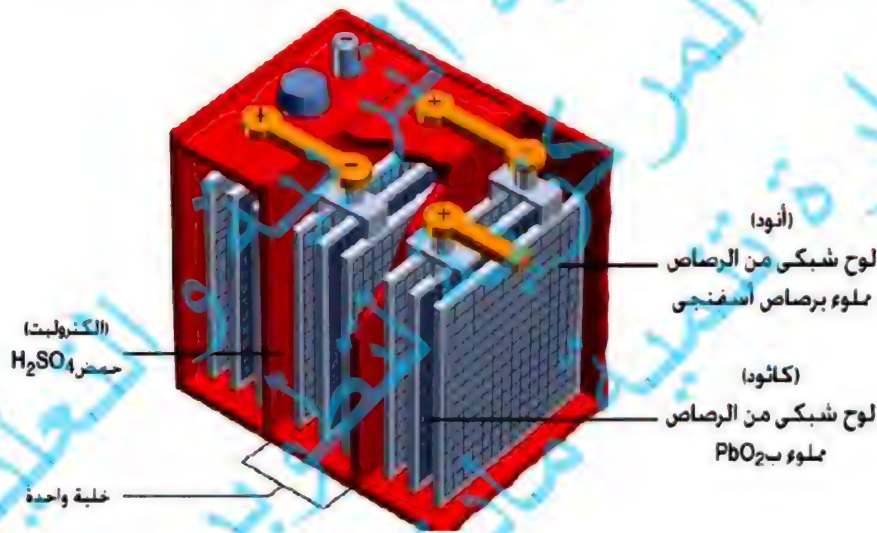


1- الخلايا الثانوية

هى الخلية التى يتم فيها تحويل الطاقة الحرارية الناتجة من التفاعلات الكيميائية إلى طاقة كهربية ضمن تفاعل أكسدة واختزال تلقائى انعكاسى.

هى خلايا جلفانية انعكاسية – عند إمدادها بتيار كهربى من مصدر خارجى جهده أكبر قليلا من جهدها تنعكس تفاعلات الأكسدة والاختزال التلقائية (أى تتحول إلى خلايا إلكتروليزية) حيث يتم تحويل الطاقة الكهربائية المستمدة من المصدر الخارجى إلى طاقة كيميائية (عملية الشحن) – والتى يمكن تحويلها مرة أخرى إلى طاقة كهربية عند اللزوم (عملية التفريغ).

1- بطارية الرصاص الحامضية (المركم الرصاصى) بطارية السيارة:



التركيب:

- 1- وعاء خارجى من البلاستيك (البولى سترين) له قوة احتمال عالية ولا يتأثر بالأحماض.
- 2- بداخله مجموعتان من الألواح الرصاصية المثقبة على شكل شبكة.
- 3- تملأ هذه الألواح بالتبادل إحداهما بالرصاص الإسفنجى (Pb) وهى تمثل الأنود (القطب السال) (ب) وتملأ الأخرى بعجينة من ثانى أكسيد الرصاص (PbO₂) وهى تمثل الكاثود (القطب الموج) (ب).
- 4- تفصل الألواح عن بعضها بصفائح عازلة وتغمر كلها فى محلول إلكترولىتى وهو حمض الكبريتيك المخفف ذو كثافة تتراوح بين (1.28 – 1.3 g/Cm³)

التفاعلات التي تحدث داخل المركم الرصاصي:

تعمل كخلية جلفانية أثناء تفريغها (استعمالها كمصدر للكهرباء) وكخلية كتروليتية أثناء إعادة شحنها.

أ- تفاعل التفريغ:

• عند الأنود (المصدر):



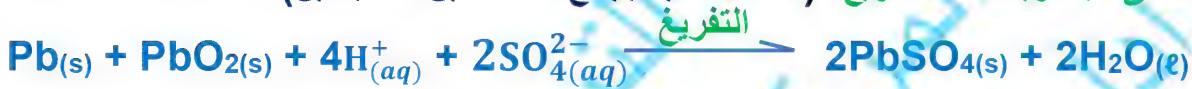
جهد التأكسد القياسي لهذا التفاعل = 0.36 V

• عند الكاثود (المهبط):



جهد الاختزال القياسي لهذا التفاعل هو 1.69 فولت.

★ التفاعل الكلى للبطارية عند التفريغ: (نحصل عليه بجمع المعادلتين السابقتين)



★ القوة الدافعة الكهربائية للخلية = 0.36 + 1.69 = 2.05 فولت تقريبا.

★ تتركب البطارية من 6 خلايا متصلة على التوالي أى 12 فولت.

★ تقاس كثافة الحمض كل فترة بواسطة الهيدرومتر فإذا كانت ما بين 1.28 – 1.3 g/Cm³

تكون كاملة الشحن، وإذا قلت عن ذلك إلى أقل من 1.2 g/Cm³ فهذا معناه أنه يلزم إعادة الشحن.

ويحدث ذلك بسبب تكون الماء وتحول مواد الكاثود والأنود إلى PbSO₄، ويتم ذلك بتوصيلها بمصدر تيار كهربى خارجى قوته الدافعة أكبر قليلاً.

★ فى السيارة يستخدم الدينامو لإعادة الشحن بصورة مستمرة.

ب- تفاعل الشحن:

1- يتم توصيل المركم بمصدر خارجى للتيار الكهربى له جهد أكبر بقليل من الجهد الذى تنتجه البطارية.

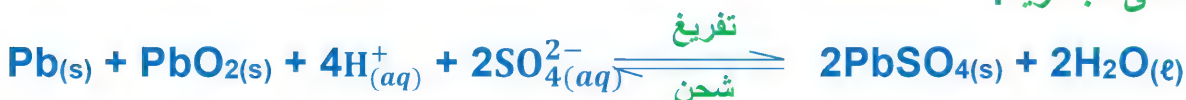
2- ينتج عن ذلك أن تنعكس التفاعلات السابقة عند الأقطاب حيث تتحول من خلية جلفانية إلى خلية

الكتروليتية (تحليلية) وتتحول كبريتات الرصاص إلى رصاص وثانى أكسيد الرصاص ويعود تركيز الحمض إلى ما كان عليه قبل التفريغ.

★ التفاعل الكلى للبطارية عند الشحن:



★ التفاعل الكلى للبطارية:



2- بطارية أيون الليثيوم:

☆ تعتبر بطارية أيون الليثيوم الجافة من البطاريات القابلة لإعادة الشحن وتستخدم في أجهزة التلفون المحمول والكمبيوتر المحمول. وفي بعض السيارات الحديثة كبديل لبطارية المرمم الرصاصي. علل. لخفة وزنها وقدرتها على تخزين كميات كبيرة من الطاقة بالنسبة لحجمها.

☆ وقد استخدم الليثيوم في تركيبها لسببين أساسيين هما:

1- أخف فلز معروف. 2- جهد اختزاله القياسي هو الأصغر بالنسبة لباقي الفلزات (3.04 V -).

التركيب: يحتوى الغلاف المعدني للبطارية على ثلاثة رقائق ملفوفة بشكل حلزوني وهي:

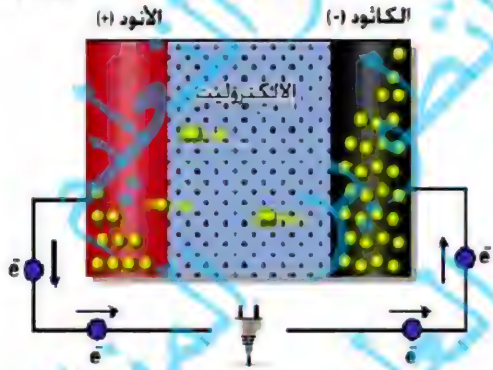
1- الكاثود (+) (القطب الموجب): يتكون من أكسيد الليثيوم كوبلت (LiCoO₂).

2- الأنود (-) (القطب السالب): يتكون من جرافيت الليثيوم (LiC₆).

3- العازل: وهو مكون من شريحة رقيقة جدًا من البلاستيك تعمل على عزل القطب الموجب عن القطب السالب بينما يسمح للأيونات بالمرور من خلاله.

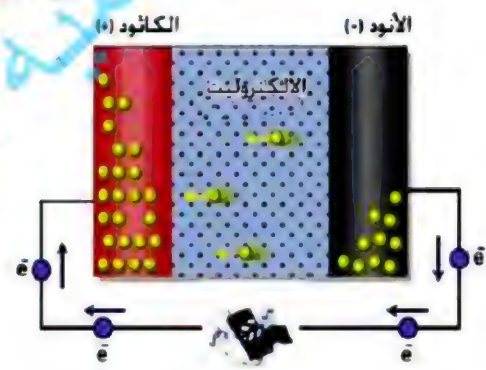
4- الإلكتروليت: تغمر الرقائق الثلاثة في إلكتروليت لامائي من سداسي فلورو فوسفيد الليثيوم (LiPF₆).

أيون ليثيوم



عملية الشحن

أيون ليثيوم



عملية التفريغ

☆ التفاعلات التي تحدث داخل بطارية أيون الليثيوم:



عند الأنود (-):



عند الكاثود (+):

☆ التفاعل الكلي: ينتج بجمع المعادلات السابقة



وتعطى هذه الخلية قوة دافعة كهربية $E_{\text{cell}} = 3 \text{ V}$

تآكل المعادن

يتسبب تآكل المعادن في خسائر اقتصادية فادحة يؤدي إلى تدهور المنشآت المعدنية وخاصة الحديدية منها ويقدر الحديد المفقود نتيجة للتآكل بحوالى ربع الإنتاج العالمى منه سنوياً.

ميكانيكية التآكل

تآكل الفلزات النقية يكون صعباً (حتى الحديد لا يصدأ بسهولة إذا كان نقيًا جدًا). ولكن معظم المعادن الصناعية تحتوى على شوائب مختلفة تُنشِط عملية التآكل. أى أن ملامسة فلز أقل نشاطاً لفلز آخر أكثر نشاطاً تسبب زيادة تآكل الفلز الأنشط فى هذا الوسط. أى أن تآكل الفلزات يحدث عن طريق تكون خلايا جلفانية يكون أنودها الفلز المتآكل أما الكاثود فيكون الفلز الأقل نشاطاً أو الكربون الموجود فى صورة شوائب وهذا هو سبب تآكل الصلب. ويمكن تفسير ميكانيكية تآكل الحديد والصلب كما يلى:



1- عند تعرض قطعة حديد للتشقق أو الكسر فإنها تكون خلية جلفانية مع الماء المذاب فيه بعض الأيونات والذى يقوم بدور المحلول الإلكتروليتى ويكون الأنود هو قطعة الحديد ويتم التأكسد تبعاً للمعادلة:



2- تصبح أيونات Fe^{2+} جزء من المحلول الإلكتروليتى وتنتقل الإلكترونات خلال قطعة الحديد إلى الكاثود والذى تمثله شوائب الكربون الموجودة فى الحديد أى أن قطعة الحديد تقوم بدور كل من الأنود والدائرة الخارجية.

يتم عند الكاثود اختزال أكسجين الهواء إلى مجموعة الهيدروكسيل (OH^-).



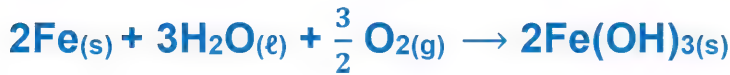
3- تتحد أيونات الحديد (Fe^{2+}) مع أيونات الهيدروكسيد (OH^-) مكونة هيدروكسيد الحديد II.



4- يتأكسد هيدروكسيد الحديد II بواسطة الأكسجين الذائب في الماء إلى هيدروكسيد الحديد III.



وبجمع المعادلات السابقة تنتج المعادلة الكلية لتفاعل خلية تآكل الحديد.



والصدأ عملية بطيئة لأن الماء يحتوى على كميات محدودة من الأيونات ويتم الصدأ بسرعة أكثر إذا احتوى الماء على كميات أكبر من الأيونات. كما في ماء البحر.

العوامل التي تؤدي إلى تآكل الفلزات

عوامل تتعلق بالوسط المحيط

عوامل تتعلق بالفلز

1- العوامل التي تتعلق بالفلز نفسه:

أ- عدم تجانس السبائك:

الفلزات المستخدمة في الصناعة غالباً ما تكون في صورة سبائك، ومن الصعوبة تحضير هذه السبائك في صورة متجانسة التركيب ولهذا ينشأ عدد لا نهائى من الخلايا الموضعية تسبب تآكل الفلز الأكثر نشاطاً.

ب- اتصال الفلزات ببعضها:

عند مواضع لحام الفلزات ببعضها أو استخدام مسامير برشام من فلز مختلف يؤدي إلى تكوين خلايا جلفانية موضعية تسبب تآكل الفلز الأنشط فعند تلامس الألومنيوم والنحاس يتآكل الألومنيوم أولاً وفي حالة تلامس الحديد والنحاس يتآكل الحديد أولاً.

2- العوامل الخارجية:

يعتبر الماء والأكسجين والأملاح من العوامل الخارجية التي تؤثر بشكل أساسى في عملية تآكل المعادن.

وقاية الحديد من الصدأ

- 1- الطلاء بالمواد العضوية كالزيت أو الورنيش أو السلاقون وهى طريقة غير فعالة على المدى البعيد.
- 2- التغطية بالفلزات المقاومة للتآكل **فمثلاً** تجرى عملية (جلفنة الصلب) بغمس الصلب فى الخارصين المنصهر كما يستخدم الماغنسيوم فى وقاية الصلب المستخدم فى صناعة السفن. والقصدير فى وقاية الحديد المستخدم فى صناعة العلب المعدنية للمأكولات.

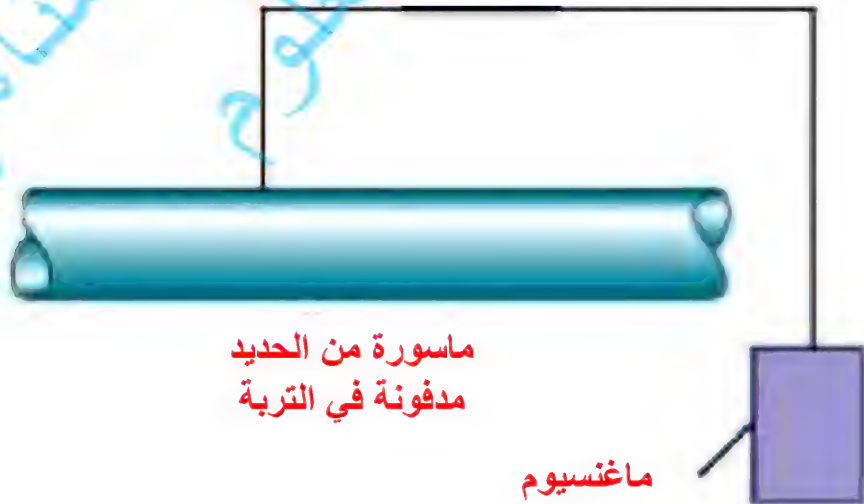
الحماية الكاثودية (الغطاء الكاثودى)	الحماية الأنودية (الغطاء الأنودى)
تغطية الحديد بفلز أقل منه نشاطاً	تغطية الحديد بفلز أعلى منه نشاطاً
مثال: تغطية الحديد بالقصدير	مثال: تغطية الحديد بالخارصين (جلفنة الحديد)
عند حدوث خدش أو ثقب فى طبقة القصدير تتكون خلية جلفانية يكون فيها الحديد أنود لأنه الفلز الأنشط والقصدير كاثود لأنه الفلز الأقل نشاطاً، فيتآكل الحديد.	تنشأ خلية جلفانية يكون الخارصين فيها هو الأنود فإنه يتآكل أولاً بالكامل قبل أن يبدأ الحديد فى التآكل ويستغرق هذا وقتاً طويلاً حيث أن تآكل الحديد يبدأ من سطحه.

علل: يصدأ الحديد المغطى بالقصدير عند الخدش أكثر وأسرع من الحديد.

القطب المضحى:

⚡ **نظراً لأن** هياكل السفن تكون دائمة الاتصال بالماء المالح وكذلك مواسير الحديد المدفونة فى التربة الرطبة **فإنها** تكون أكثر عرضة للتآكل.

⚡ **لحمايتها يتم جعلها** كاثود وذلك بتوصيلها بفلز آخر أكثر نشاطاً من الحديد وليكن الماغنسيوم **ليعمل** أنوداً فيتآكل الماغنسيوم بدلاً من الحديد، **لذا يسمى** الماغنسيوم **بالقطب المضحى**.



مقارنة بين الأكسدة والاختزال

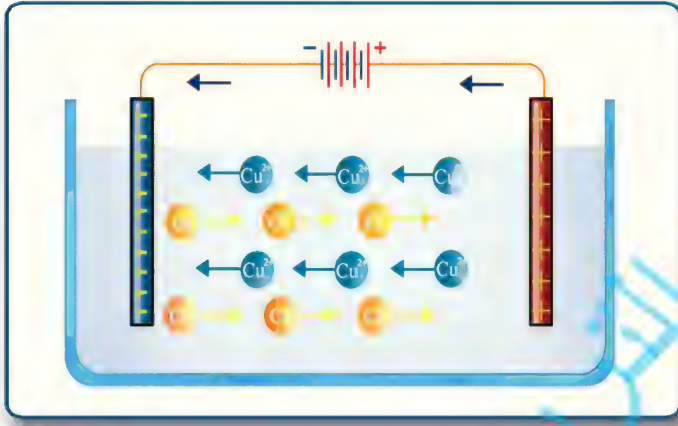
عملية الاختزال	عملية الأكسدة	
اكتساب إلكترونات	فقد إلكترونات	1
الإلكترونات مكتوبة مع المتفاعلات	الإلكترونات مكتوبة مع النواتج	2
نقص الشحنة الموجبة (زيادة السالبة) $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + e$ $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^- + 2e$	زيادة الشحنة الموجبة (نقص السالبة) $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$	3
ترسب الفلز $\text{Ag}^{1+} + e \rightarrow \text{Ag}^0$	ذوبان (تآكل) الفلز $\text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$	4
زيادة في كتلة الفلز	نقص في كتلة الفلز	5
نقص تركيز أيونات الفلز	زيادة تركيز أيونات الفلز	6
تحدث للعامل المؤكسد	تحدث للعامل المختزل	7
تحدث لفلز أقل نشاطاً	تحدث لفلز أكثر نشاطاً	8
تحدث للأعلى في جهد الاختزال	تحدث للأعلى في جهد التأكسد	9
تحدث عند الكاثود	تحدث عند الأنود	10
الكاثود هو مستقبل الإلكترونات و يوصل الإلكترونات داخل المحلول	الأنود هو مصدر الإلكترونات و يوصل الإلكترونات خارج المحلول	11
قابلية الاختزال تتناسب طردياً مع جهد الاختزال	قابلية الأكسدة تتناسب طردياً مع جهد الأكسدة	12

ثانياً: الخلايا التحليلية (الإلكتروليتية)

هي أنظمة يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية المستمدة من مصدر خارجي إلى طاقة كيميائية ضمن تفاعل أكسدة - اختزال غير تلقائي

☆ التركيب:

1- الأنود (المصعد):



يتصل بالقطب الموجب لمصدر التيار (فقير بالإلكترونات) ويعمل على نقل التيار الكهربى داخل المحلول (تخرج منه الإلكترونات) وتتجه إليه الأيونات السالبة (الأيونات الغنية بالإلكترونات) من المحلول حيث تتعادل بفقد إلكتروناتها ويحدث عنده عملية أكسدة.

2- الكاثود (المهبط):

يتصل بالقطب السالب لمصدر التيار (غنى بالإلكترونات) ويعمل على نقل التيار الكهربى خارج المحلول. وتتجه إليه الأيونات الموجبة (الكاتيونات الفقيرة بالإلكترونات) من المحلول حيث تتعادل باكتساب إلكترونات ويحدث عنده عملية اختزال.

3- كل من الأنود والكاثود مغموسين فى محلول الكتروليتى لمادة ما.

4- عادة ما يكون الأنود والكاثود من مادة واحدة مثل الجرافيت أو البلاتين أو، وإذا كانا من مادتين مختلفتين يفضل أن يكون فرق الجهد بينهما صغير وهو ما يسمى بالجهد الانعكاسي للخلية الذى يجب أن يكون أقل من القوى الدافعة الكهربائية لمصدر التيار

تجربة: التحليل الكهربى لمحلول كلوريد النحاس II CuCl_2

عند إمرار تيار كهربى فى خلية تحليلية تحتوى على محلول كلوريد النحاس II بين أقطاب من الكربون.

نلاحظ: (أ) ترسيب نحاس أحمر على الكاثود. (ب) تصاعد الكلور عند الأنود.



التفسير:

عند مرور التيار الكهربى تتجه الأيونات نحو الأقطاب المخالفة لها فى الشحنة.

عند الأنود (المصعد) القطب الموجب:



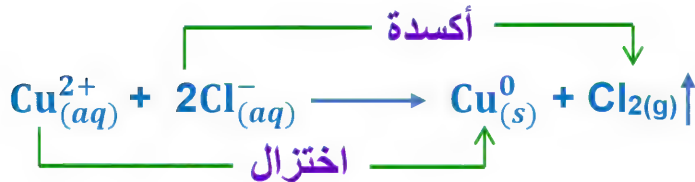
جهد الأكسدة = - 1.36 فولت

عند الكاثود (المهبط) القطب السالب:



جهد الاختزال = + 0.34 فولت

التفاعل الكلى الحادث فى الخلية:



جهد الخلية = مجموع جهدى الأكسدة والاختزال = - 1.36 + 0.34 = - 1.02 فولت

الإشارة السالبة تعنى أن التفاعل الحادث فى الخلية لا يتم تلقائيا أى لا يحدث فى خلية جلفانية بل يحدث فى خلية تحليلية.

قوانين فاراداي للتحليل الكهربى

القانون الأول لفاراداي

تناسب كمية المادة المتكونة أو المستهلكة عند أى قطب سواء كانت غازية أو صلبة تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء التى تمر فى الإلكتروليت.

كمية الكهربائية: هى شدة التيار المار فى موصل فى الثانية الواحدة.

كمية الكهربائية = شدة التيار × الزمن

الكولوم C = أمبير × ثانية

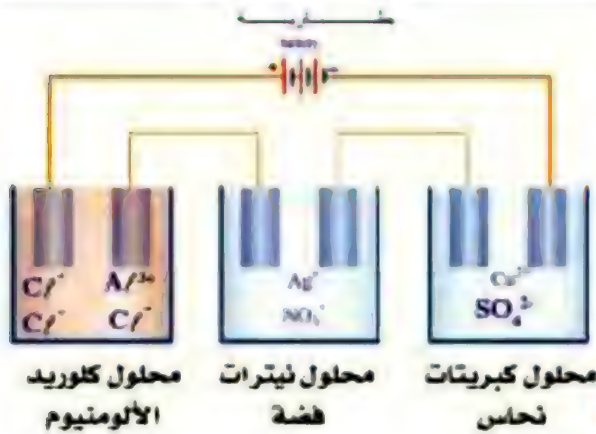
الكولوم: هو كمية الكهرباء التى تنتج عن إمرار تيار شدته واحد أمبير لمدة ثانية واحدة خلال أى موصل

تحقيق القانون الأول عملياً: تمرر كميات مختلفة من التيار فى نفس المحلول وفى كل مرة نعين وزن

المادة المتكونة عند الكاثود أو الذائبة عند الأنود.

القانون الثانى لفاراداي

عند مرور نفس كمية الكهرباء فى محاليل مختلفة فإن كتل المواد المختلفة المتكونة أو المستهلكة تتناسب طرديا مع أوزانها المكافئة

تحقيق القانون الثانى عمليا:

امرار نفس كمية الكهرباء فى مجموعة محاليل مثل:



وفى كل مرة نعين النسبة بين كتل المواد المتكونة عند الكاثود وهى:



كانت النسبة ثابتة وهى:

$$107.88 : 31.78 : 9$$

(الأوزان المكافئة لكل عنصر منه(أ))

$$\frac{\text{الوزن الذرى}}{\text{التكافؤ (Z)}} = \text{الكتلة المكافئة للعنصر}$$

العلاقة بين الأمبير والفاراداي:

وجد أن الكولوم الواحد هو كمية التيار الكهربى التى إذا مرت فى محلول أيونات فضة لمدة ثانية تسبب فى ترسيب 1.118 مجم (ملليجرام) من الفضة (أى 0.001118 جم فضة)

∴ 1 كولوم (أمبير. ثانية) ← 0.001118 جم فضة

س (كمية الكهرباء بالكولوم) ← 107.88 جم فضة (الوزن المكافىء من الفضة)

$$\therefore \text{س} = (\text{كمية الكهرباء بالكيلو}) \times \frac{107.88}{0.001118} = \text{الوزن المكافىء للفضة} = 96500 \text{ كولوم}$$

ومن القانون الثانى نجد أن 96500 كولوم هى كمية الكهرباء التى تعمل على ترسيب أو ذوبان أو

تساعد الكتلة المكافئة الجرامية لأى عنصر. ويطلق عليه الفاراداي ويرمز له بالرمز F

الفارداى F: هو كمية الكهرباء اللازمة لذوبان أو تصاعد أو ترسيب الوزن المكافىء لأى مادة عند أحد الأقطاب. ويساوى 96500 كولوم

1 فارداى = 96500 كولوم = 96500 أمبير. ثانية

القانون العام فى التحليل الكهربى:

عند مرور فارداى واحد (96500 C) فى محلول الكتروليتى لمادة ما فإنه يؤدى إلى ذوبان أو ترسيب أو تصاعد الكتلة المكافئة الجرامية من هذه المادة عند أحد الأقطاب. **الأمبير:** هو كمية التيار الكهربى التى إذا مرت لمدة ثانية واحدة فى محلول أيونات فضة تسبب فى ترسيب 1.118 مجم (ملليجرام) من الفضة (أى 0.001118 جم فضة)

96500 كولوم ← الوزن المكافىء للعنصر
كمية الكهرباء بالكولوم ← الكتلة المترسبة بالجرام

قوانين هامة عند حل المسائل

كتلة المادة المترسبة (المتكونة) = $\frac{\text{كمية الكهرباء (بالكولوم)} \times \text{الوزن المكافىء الجرامى للعنصر}}{96500}$

1- كمية الكهرباء التى ترسب ذرة جرامية [جم / ذرة] = فارداى (F) × التكافؤ (Z)

2- الكتلة الذرية الجرامية = جم / ذرة = الوزن الذرى الجرامى = مول ذرة

3- $\frac{\text{كتلة العنصر الأول}}{\text{كتلة العنصر الثانى}} = \frac{\text{مكافىء العنصر الأول}}{\text{مكافىء العنصر الثانى}}$

وفى بعض المسائل يعتبر العدد الكتلى بديلاً للوزن الذرى.

4- كل 1F من الكهرباء يؤدى إلى فقد أو اكتساب 1 mol من الإلكترونات

مثال:

احسب كتلة كل من الذهب والكلور الناتجين من إمرار 10000 كولوم من الكهرباء في محلول

مائي من كلوريد الذهب III. علما بأن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب هي:

الحل:

$$65.66 \text{ g} = \frac{196.98}{3} = \text{الكتلة المكافئة للذهب}$$

$$\frac{96500 \times \text{كتلة الذهب}}{65.66} = 10000 \quad \therefore \text{كمية الكهرباء} = \frac{96500 \times \text{كتلة الذهب}}{\text{الكتلة المكافئة}}$$

بالمثل يمكن حساب كتلة الكلور

$$\text{كتلة الذهب} = 6.8 \text{ g}$$

مثال:

احسب كمية التيار (مقدرة بالكولوم) اللازمة لفصل 5.6 جم من الحديد من محلول الحديد III علما بأن

تفاعل الكاثود هو:

الحل:

$$18.62 \text{ g} = \frac{55.86}{3} = \frac{\text{الكتلة الذرية}}{\text{التكافؤ}} = \text{الكتلة المكافئة للحديد}$$

$$29022.5 \text{ C} = \frac{96500 \times 5.6}{18.62} = \frac{96500 \times \text{كتلة المادة}}{\text{الكتلة المكافئة}} = \therefore \text{كمية الكهرباء}$$

تطبيقات على التحليل الكهربى

1- الطلاء بالكهرباء

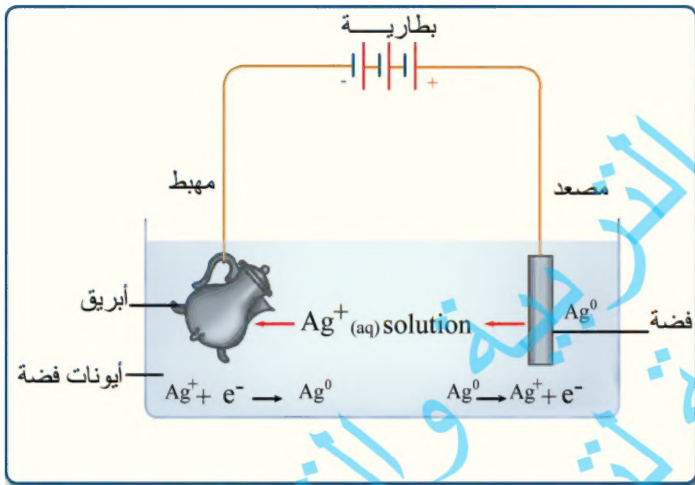
عملية يقصد بها تغطية معادن رخيصة الثمن بمعادن أخرى غالية الثمن للأسباب الآتية:

1- حماية الفلز الأصلى من الصدأ والتآكل.

2- رفع القيمة الاقتصادية للفلز الأصلى.

3- إعطاء الفلز الأصلى لمعانا.

• طلاء إبريق بطبقة من الفضة:



1- ينظف سطح الإبريق تماما ثم يوصل

بالقطب السالب للبطارية ليعمل كاثود (مهبط).

2- نحضر عمود من فلز الفضة ثم نوصله

بالقطب الموجب للبطارية ليعمل أنود (مصعد).

3- نضع كل من الأنود والكاثود فى محلول

الكتروليتى من نترات الفضة.

* التفاعلات التى تحدث داخل الخلية:



عند إمرار التيار الكهربى تتجه الأيونات نحو الأقطاب المخالفة لها فى الشحنة

عند الكاثود (اختزال):



عند الأنود (أكسدة):

تتجه إليه أيونات NO_3^- وحيث أن جهد تأكسد فضة الأنود أكبر من جهد تأكسد NO_3^- لذلك تتأكسد فضة الأنود.

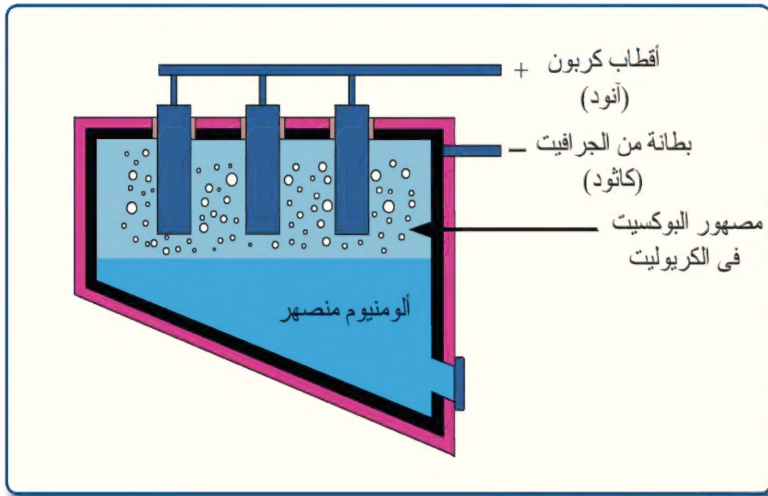


- تزداد كتلة الكاثود

- تقل كتلة الأنود

- يظل تركيز محلول نترات الفضة (الإلكتروليت) ثابت

1- استخلاص فلز الألمنيوم



يتم الحصول على فلز الألمنيوم بالتحليل الكهربى **للبوكسيت** Al_2O_3 المذاب فى مصهور **الكريوليت** Na_3AlF_6 وفى وجود قليل من **الفلورسبار** CaF_2 التى تعمل على خفض درجة إنصهار المخلوط من $2045^{\circ}C$ إلى $950^{\circ}C$ وحديثاً يستعاض عن الكريوليت باستخدام مخلوط من أملاح **فلوريدات كل من:**

الألمنيوم والصوديوم والكالسيوم. حيث يعطى هذا المخلوط مع البوكسيت مصهور يتميز بانخفاض درجة انصهاره وانخفاض كثافته مما يسهل فصل الألمنيوم المنصهر والذي يكون راسباً فى قاع خلية التحليل الكهربى.

فى هذه الخلية يكون المهبط (الكاثود) هو جسم إناء الخلية المصنوع من الحديد والمبطن بطبقة من الكربون (الجرافيت) بينما المصعد (الأنود) عبارة عن اسطوانات من الكربون (الجرافيت) ***التفاعلات التى تتم داخل الخلية**



ثم تتجه الأيونات نحو الأقطاب المخالفة لها فى الشحنة عند مرور التيار الكهربى.



عند الكاثود (المهبط)



عند الأنود (المصعد)



التفاعل الكلى هو

ثم يتفاعل الأكسجين المتصاعد مع أقطاب الكربون مكوناً غازات أول وثانى أكسيد الكربون لذلك يتم تغيير سيقان الكربون من أن إلى آخر.



ثم يسحب الألمنيوم من الخلية من خلال فتحة خاصة بذلك.

3- تنقية المعادن

بعض المعادن التي تستخدم في الصناعة تكون على صورة غير نقية أى تحتوى على نسبة من الشوائب التي تقلل من كفاءتها. فمثلا النحاس الذى نقاوته 99% يحتوى على شوائب مثل الخارصين والحديد والفضة والذهب وهذه الشوائب تقلل من كفاءة النحاس عند توصيله للتيار الكهربى والمراد تنقية النحاس للحصول على نحاس نقاوته 99.95%.

تكون خلية تحليلية يكون فيها النحاس المراد تنقيته متصلا بالقطب الموجب ليعمل أنود ونحضر أسلاك من النحاس النقى ونوصله بالقطب السالب ليعمل كاثود ونضع كل من الأنود والكاثود فى محلول الكتروليتى من كبريتات النحاس II.

التفاعلات التى تتم داخل الخلية

عند إمرار التيار الكهربى تتجه الأيونات نحو الأقطاب المخالفة لها فى الشحنة
عند الأنود (أكسدة): يتأكسد النحاس ويذوب وينتشر فى المحلول كما بالمعادلة:



عند الكاثود (اختزال):

بالنسبة لشوائب الخارصين والحديد فتتأكسد مثلها مثل النحاس وتتحول إلى أيونات موجبة ولكنها لا تترسب على الكاثود لصعوبة اختزالها بالنسبة لأيونات النحاس. أما شوائب الذهب والفضة فتترسب أسفل الأنود لأنها لا تتأكسد.

